

## PREPARATION OF GAS HYDRATE

Patent Number: JP55055125  
Publication date: 1980-04-22  
Inventor(s): KIMURA HIROSHI; others: 01  
Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
Requested Patent: ☐ JP55055125  
Application Number: JP19780128851 19781018  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C17/00 ; C01B17/45 ; C01B17/48  
EC Classification:  
Equivalents: JP1393668C, JP61059294B

### Abstract

**PURPOSE:** To improve the formation rate and yield of the title hydrate useful for desalination of seawater and regeneration of sewage without requiring the high-speed agitation, by adding a nonionic surfactant to water in its reaction with guest molecules.

**CONSTITUTION:** Water is reacted with guest molecules, e.g. chloroform or ethyl chloride, to give a gas hydrate. The addition of 0.5-5wt% of a nonionic surfactant, e.g. the polyoxyethylene type, containing 0.5-8wt% of a compound, e.g. tetrahydrofuran or furan, to water increases the formation rate and yield while following the cooling rate without requiring a high-speed agitation means. The furan compound quickens the starting of solidification.

**USE:** Concentration of juices, separation of hydrocarbon isomers, and heat regenerators for air cooling.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—55125

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 17/00  
C 01 B 17/45  
17/48  
B 01 J 13/00

識別記号

庁内整理番号  
7118—4H  
7508—4G  
7508—4G  
6639—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 気体水化物の製造法

⑮ 特 願 昭53 128851

⑯ 出 願 昭53(1978)10月18日

⑰ 発 明 者 木村寛

尼崎市南清水字中野80番地三菱

電機株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 甲斐潤二郎

尼崎市南清水字中野80番地三菱

電機株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2

番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

気体水化物の製造法

## 2 特許請求の範囲

(1) 非イオン系界面活性剤0.5～5重量%含む水とゲスト分子とを接触させることを特徴とする気体水化物の製造法。

(2) ゲスト分子は、クロロホルム、塩化エチル、シクロペンタン、トリクロルフルオルメタン、ジクロルフルオルメタン、モノクロルジフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタンおよびプロパンからなる群より選ばれた少なくとも一つの有機物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体水化物の製造法。

(3) ゲスト分子は、六弗化硫黄または亜硫酸ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体水化物の製造法。

(4) 非イオン系界面活性剤は、ポリオキシエチレン系の界面活性剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載の

気体水化物の製造法。

(5) 非イオン系界面活性剤0.5～5重量%と、テトラハイドロフラン、フラン、メチルフランおよびメチルテトラハイドロフランからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物0.5～8重量%を含む水とゲスト分子とを接触させることを特徴とする気体水化物の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

この発明は気体水化物の製造法に関するものである。

気体水化物は海水の淡水化、汚水の再生、ジュース類の脱脂、炭化水素異性体の分離、冷房用蓄熱材など広範囲に利用されている。

周知のように気体水化物にはⅠ型、Ⅱ型などがあり、それぞれ式  $M \cdot 5\frac{3}{4}H_2O$ 、 $M \cdot 17H_2O$  で表わされる。ここにMはゲスト分子と呼ばれる。一般には有機物質でフロン系化合物を除くと、分子量100以下の軽い物質であり、水にはほとんど溶解しないものが多い。たとえばメタン、エタン、酸化エチレンなどはⅠ型気体水化物を、また塩化エチル、

トリクロルフルオルメタン (R11)、ジクロルフルオルメタン (R12) などⅡ型気体水化物を生成する。

気体水化物を効率よく生成させるためには、これらゲスト分子と水とをできる限り効率よく接触させねばならない。したがって、実際には気体水化物の製造に当つては、ゲスト分子と水とを効率よく接触させるために、液体状態での高速度な攪拌や、両物質を懸状にして混合するなどの手段がとられる。例えば、攪拌速度を大きくすればするほど気体水化物の生成速度が大きくなることはよく知られている。

ところが、気体水化物は氷に似た固体であつて、攪拌によつて生じた微結晶は液体に分散してスラリー状となり、気体水化物が生成すればするほど、その系の粘性はますます大きくなり、高速度の攪拌がますます困難なものになつてくる。このような攪拌機能の低下は、ゲスト分子と水との接触の機会を必然的に減少させることから、気体水化物の単位時間あたりの生成量も減少することになる結果、生成量は時間の経過につれて頭打ち傾向に

(3)

難い。

(2) 生成速度が小さいため、単位時間当りの生成量が少なく、実用的に要求される生成速度に達しない。

(3) 生成率に上限値があり、その値は約50重量%であること。

この発明は、上記のような従来の方法の欠点を除去するためになされたもので、気体水化物製造時に、あらかじめ、水に非イオン系界面活性剤(以後、単に乳化剤と呼ぶ)を所定量添加しておくことにより(第1の発明)、また上記界面活性剤にフランなどの特定の化合物を添加しておくことにより(第2の発明)生成速度が大きくて冷却速度に追従すると共に、あまり高速度の攪拌手段を用いることなく、生成率の上限値を大巾に向上できる気体水化物の製造法を提供するものである。

即ち第1の発明は、乳化剤0.5~5重量%含む水とゲスト分子とを接触させることを特徴とする気体水化物の製造法に関するものであり、第2の発明は乳化剤0.5~5重量%と、テトラヒドロ

(5)

なる。また、気体水化物がある程度生成したにもかかわらず、高速度攪拌を強引に続けると、攪拌装置の破損をもたらすことになる。

従来の製造法は上記のようにゲスト分子に水を加えるのみであつた。この従来の製造法による気体水化物の生成率をR11(60%)水化物の製造の場合について図1図に示す。図中、横軸は水のモル数による組成、縦軸は重量%によるR11水化物生成率を示す。これは、通常の攪拌装置(攪拌速度は数百rpm)によるR11-水系の場合(0℃に冷却)の実験結果である。上記図1図より明らかなように、R11不足組成(20H<sub>2</sub>O)からR11過剰組成(14H<sub>2</sub>O)までR11の濃度を変化させても、気体水化物の生成率はそれほど変わらず、R11濃度が小さくなると生成率はやや減少する傾向となる。なお、この系を24時間冷却しても、生成率はわずか2~3重量%しか増加しない。従来の方法では、次のような問題点があつた。

(1) 気体水化物の生成が容易に開始しない。すなわち、核生成が困難なため、過冷却が避け

(4)

フラン、フラン、メチルフランおよびメチルテトラヒドロフランから選ばれた少なくとも一つの化合物0.5~8重量%を含む水とゲスト分子とを接触させることを特徴とする気体水化物の製造法に関するものである。

本発明に用いられる上記乳化剤としては、例えばポリオキシエチレン系アルキルフェノールエーテルでアルキル基がノニル基あるいはオクチル基よりなり、HLB指数5~18のもの、あるいはポリオキシエチレン系アルキルエーテルでアルキル基がラウリル基あるいはオレイル基あるいはトリデシル基あるいはセチル基あるいはステアリル基よりなり、HLB指数が5~18のもの、あるいはポリオキシエチレン系のアルキルエステルでアルキル基が、ラウリル基あるいはオレイル基あるいはステアリル基よりなり、HLB指数5~18のもの、あるいはオキシエチレンとオキシプロピレンのブロック共重合体でオキシエチレン基を25重量%以上含むものなどが挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いることがで

(6)

きる。

上記乳化剤の水に対する添加量は0.5重量%～5重量%が好適である。0.5重量%以下では効果の発現が不十分であり、5重量%以上では気体水化物の生成速度が低下するようになり、また不経済である。

上記特定のフラン化合物を上記乳化剤に加えて配合する第2の発明では、固化開始までに要する時間が大巾に短縮されるという顕著な効果が重畳される。なおこの場合の上記特定のフラン化合物の水に対する添加量は0.5～8重量%が好ましい。0.5重量%以下では効果の発現が不十分であり、一方8重量%以上では固化開始までに要する時間が更に短縮されるということはないので、無駄を生じることになる。

また、上記ゲスト分子としては、クロロホルム、塩化エチル、シクロペンタン、トリクロルフルオルメタン (R11)、ジクロルフルオルメタン (R21)、モノクロルジフルオルメタン (R22)、ジクロルジフルオルメタン (R12)、プロパンなどの有機物、

(7)

による。図では乳化剤濃度0.8重量%では生成率に対してはあまり顕著な効果が現われていないが、R11水化物が生成するまでの時間は無添加の場合に比べて大巾に短縮されることがわかる。乳化剤濃度2重量%では生成率、生成速度ともに、経緯最高値が得られ、無添加の場合に比して、水化物の生成率は約2倍、また生成速度は約3.5倍（無添加の場合の生成速度は約0.5 wt%/分である）に上昇する。なお、4.2重量%添加したものは2重量%添加したものに比して、生成率はそれほど低下しないのに反して、生成速度はかなり低下するといえる。経済的には、できる限り少量の添加で最大の効果を得る必要があることから、実用的な乳化剤の添加量は0.5～5重量%の範囲内にあることが適当である。なお、特に好ましい乳化剤を列挙すればポリオキシエチレンオレイルエーテル ( $C_{17}H_{33}-O-(C_2H_5O)_n$  - 功) で  $n=5$ 、HLB 指数 9.0；ポリオキシエチレンラウリルエーテル ( $C_{18}H_{35}-O-(C_2H_5O)_n$  - 功) で  $n=5$ 、HLB 指数 10.8；ポリオキシエチレン・ラウレート (HLB 指数 10.5)；ポリオ

(9)

六弗化硫黄、亜ガスなどが好ましく用いられる。これらは単独でもしくは任意の二種以上を混合して用いることができる。

なおこれらのゲスト分子と上記特定の化合物を含む水とを接触させるに際しては公知の従来技術が適宜用いられる。

以下、一実施例について、この発明をさらに具体的に説明する。

第2図は R11 水化物を製造した場合における乳化剤濃度と生成率の関係を示す。図において横軸は水に対して添加した乳化剤の重量%、縦軸は重量%による R11 水化物生成率である。この実験は第1図の場合と同じ装置を用い、同一条件下で行なったものであり R11-17H<sub>2</sub>O の組成液に乳化剤を加えたものを試料とした。

図示の乳化剤濃度は 17H<sub>2</sub>O 分に対する添加濃度である。ここで用いた乳化剤はポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル ( $C_{12}H_{25}-O-C_6H_4-O-C_{10}H_{21}$  - 功) で  $n$  が 8、HLB 指数 123 のものである。なお HLB 指数の算出はすべて Griffin (1954) の方法

(8)

キシエチレン・オレート (HLB 指数 9.0) などのエステル系のほか、オキシエチレン・オキシプロピレンのブロックポリマー（分子量約 3000、オキシエチレン基約 4.0 重量%）などが挙げられる。また、これらよりも効果はやや劣るとはいえ無添加のものと比較すれば明らかに効果を有するといえるものには、たとえばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルでは HLB 指数 8.9～18.0 のものなどが挙げられる。

なお、気体水化物の生成に余り効果のみられない乳化剤としては、ソルビタン系、ソルビタン複合型系、オキシエチレン・オキシプロピレンのブロックポリマーでオキシエチレン基が 2.0 重量%以下のものなどが挙げられる。

第3図は、ポリオキシエチレンラウレート (HLB 指数 10.8) を 2 重量%加えたものと、無添加の場合の固化時の発熱温度の時間変化を示す。乳化剤を添加したものは、融点に近い発熱温度が長時間続くことがわかる。

第4図は水に乳化剤（ポリオキシエチレンノニ

ルフェニルエーテル、HLB 値 12.3) 20 重量% 加えたものと、これにさらにテトラヒドロフラン (THF) 40 重量%を加えたものとを比較して示す特性図である。なお、いずれも R11 水化物についてのものである。第 4 図から明らかなように乳化剤と THF とを添加したものは 0℃ に冷却した場合、固化開始までに要する時間は 1 分以内であるのに対し、THF を添加しないものは、通常 50 分程度も必要であり、THF の添加による核生成への効果が明瞭に認められる。

上記実施例から明らかなように乳化剤と THF とは相互補完的な作用を有しており、これら双方の併用により R11·17H<sub>2</sub>O が有する欠点である生成速度の遅さと固化し難さの両方を同時に解決することができる。

なお上記 THF の他にフラン、メチルフラン、メチルテトラヒドロフランも同様の効果を奏することが認められた。

以上のように、この発明によれば次のような効果がえられる。

(1)

を示す特性図である。第 4 図は乳化剤のみの場合と乳化剤と THF とを加えた場合の固化開始までの時間と温度との関係を示す特性図である。

代理人 葛 野 信 一

(1) 水化物の 速度は無添加の場合に比べて 3 倍以上大きくなる。

(2) 水化物の生成率も約 2 倍に向上でき、75 重量%以上にできることから、材料の利用効率が高くなり、無駄分が少なくなる。

(3) 高速度の攪拌装置、あるいは強力な攪拌装置を必要とせず経済的である。上記 (1)、(2) 項にあげた効果があるので、水化物生成開始後、数分して攪拌を停止しても常に生成を得ることができる。

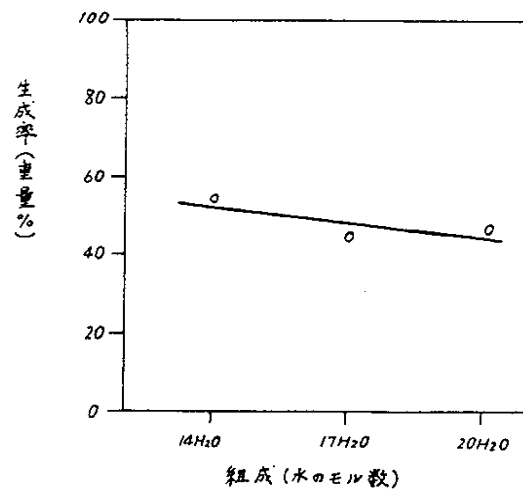
(4) 水化物の生成速度が大きく、融点に近い発熱が持続されるので、系から奪われる熱量に相当する水化物が生成することになり、熱経済的にも損失が無く経済的となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は従来の乳化剤無添加の場合における R11·17H<sub>2</sub>O の生成率を示す特性図、第 2 図はこの発明の一実施例による製造法の乳化剤添加の場合の R11·17H<sub>2</sub>O の生成率、生成速度を示す特性図、第 3 図はこの発明の他の実施例による製造法の乳化剤添加の場合および無添加の場合の固化時の発熱温度

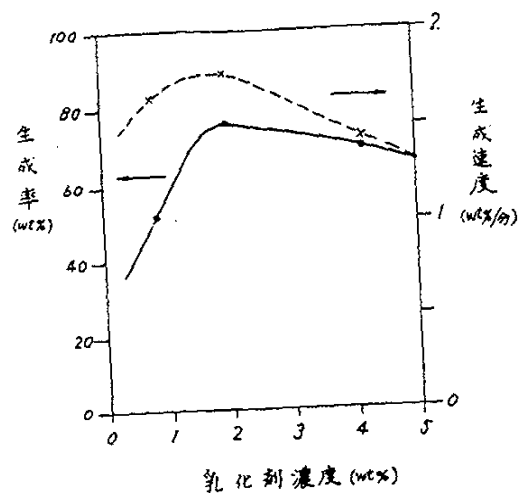
(2)

第 1 図

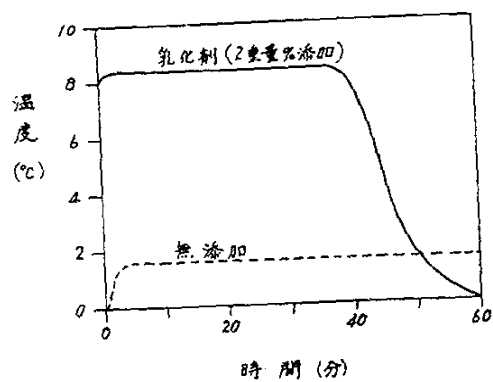


(3)

第 2 図



第 3 図



第 4 図

